

WEST



Generate Collection

Print

4-85324

L4: Entry 50 of 58

File: DWPI

Mar 18, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-145613

DERWENT-WEEK: 200014

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy! resin compsn. for electronics adhesive - comprises phenolic deriv. for wring with high water resistance, for moulding, paint and semiconductor

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CODE

MITC

PRIORITY-DATA: 1990JP-0198783 (July 26, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04085324 A	March 18, 1992		009	
JP 3010697 B2	February 21, 2000		007	C08G059/62

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04085324A	July 26, 1990	1990JP-0198783	
JP 3010697B2	July 26, 1990	1990JP-0198783	
JP 3010697B2		JP 4085324	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C08G 59/62; C09J 163/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04085324A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises main resin ingredient with reactive epoxy gps. and phenolic deriv. of formula (I). R1 is H, alkyl or aryl and each R2-7 is H, halogen, (fluorine-contg.) alkyl or nitro.

USE/ADVANTAGE - Low water absorption speed and low water diffusion coefft., high adhesion and wear and chemical resistance inherent in epoxy cpds.. Useful as adhesives for electr(on)ic and aerospace parts and moulding materials and for paints, esp. as adhesives for airtight sealing of electronic parts e.g. semiconductor devices. Phenolic cpd. improves water-moisture resistance of compsns. (0/3)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION ELECTRONIC ADHESIVE COMPRISE PHENOLIC DERIVATIVE WRINGER HIGH WATER RESISTANCE MOULD PAINT SEMICONDUCTOR

DERWENT-CLASS: A21 A85 G03 L03

CPI-CODES: A05-A01B1; A08-D; G02-A02G; G03-B02E2; L04-C20A; L04-C21;

WEST



Generate Collection

Print

L4: Entry 16 of 58

File: JPAB

Mar 18, 1992

PUB-NO: JP404085324A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04085324 A

TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION, CURED EPOXY RESIN AND USE

PUBN-DATE: March 18, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUETSUGU, TOSHIO

TOMINAGA, KAORU

SHINDO, MASAHARU

ARAGAKI, RUNA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUI PETROCHEM IND LTD

APPL-NO: JP02198783

APPL-DATE: July 26, 1990

US-CL-CURRENT: 528/98

INT-CL (IPC): C08G 59/62; C09J 163/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an epoxy resin composition excellent in humidity resistance, low in the absorption rate of water and a diffusion coefficient and desirable as an adhesive by mixing a resin base having a reactive epoxy group with a specified phenol derivative as a curing agent.

CONSTITUTION: A resin base (A) having a reactive epoxy group (e.g. polyglycidyl ether or novolac epoxy resin) is mixed with a curing agent (B) comprising a phenol derivative of formula I (wherein R1 is H, alkyl or aryl; and R2 to R7 are each H, halogen, alkyl, fluoroalkyl or nitro), e.g. formula II, to produce an epoxy resin composition. The amount of component B added is suitably 0.7-1.5 equivalents per epoxy group of component A. An adhesive obtained by dissolving this composition in a solvent can be desirably used as an adhesive for air-tight sealing of an electronic component, especially a semiconductor device.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-85324

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 G 59/62  
C 09 J 163/00

識別記号

N J F  
J F L

庁内整理番号

8416-4 J  
8416-4 J

⑭ 公開 平成4年(1992)3月18日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物および用途

⑯ 特 願 平2-198783

⑰ 出 願 平2(1990)7月26日

⑱ 発 明 者 末 次 俊 夫 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 冨 永 薫 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 進 藤 雅 春 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 新 垣 留 奈 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦字拓二号580番32 三井石油化学工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
⑳ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

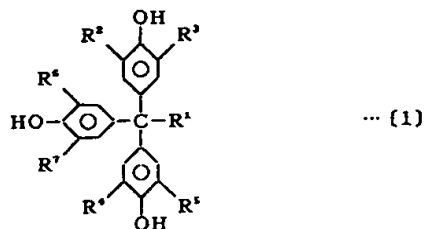
明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物、エポキシ樹脂硬化物および用途

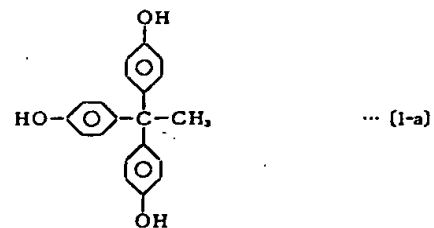
2. 特許請求の範囲

(1) 反応性のエポキシ基を有する樹脂主剤、および下記一般式〔1〕



(ただし、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、R<sup>2</sup>〜R<sup>7</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、含フッ素アルキル基またはニトロ基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。)で表わされるフェノール誘導体からなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(2) フェノール誘導体が、下記一般式〔1-a〕



で表わされるものである請求項(1)記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) フェノール誘導体の配合量が、樹脂主剤のエポキシ基に対して0.7〜1.5当量である請求項(1)または(2)記載のエポキシ樹脂組成物。

(4) 請求項(1)ないし(3)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物において、硬化反応が一部進行したエポキシ樹脂部分硬化物。

(5) 請求項(1)ないし(4)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物または部分硬化物が硬化したエポキシ樹脂硬化物。

(6) 請求項(1)ないし(5)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、部分硬化物または硬化物からなる接着剤。

(7) 請求項(6)記載の接着剤を塗布した接合部材。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は耐湿性に優れたエポキシ樹脂組成物、その部分硬化物、硬化物およびこれらからなる接着剤、ならびにこの接着剤を塗布した接合部材に関する。

#### (従来の技術)

エポキシ樹脂は接着性、耐摩耗性、耐薬品性などに優れているため、接着剤、塗料、成形品などの分野で広く利用されている。

近年、電気電子部品、航空宇宙部品などには高い信頼性が要求されており、このためこれらの部品に使用される樹脂にも優れた性能が要求される。例えば半導体装置、特にイメージセンサなどとして利用される光学特性を有する半導体装置では、中にゴミや水分が入ると特性が低下するため気密シール性、特に耐湿性が重要な要素となる。このため半導体素子をセラミックス、プラスチックな

どの中空箱型のケーシング中に固定し、これにガラス、セラミックス、プラスチックなどのリッド(蓋)を接着して気密シールした半導体装置を製造する際、接着性および耐湿信頼性に優れた気密シール用接着剤が要求される。

従来、このような気密シール用接着剤などに用いられる樹脂組成物としては、オルソクレゾールノボラック系エポキシ樹脂組成物、フェノールノボラック系樹脂組成物、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン系樹脂組成物またはジアミノジフェニルスルホン系樹脂組成物などが使用されている。

しかし、これらの樹脂組成物から得られる樹脂硬化物の耐湿性、特に気密シール用接着剤の耐湿性は未だ満足できるものではなく、改善の余地が残されている。

#### (発明が解決しようとする課題)

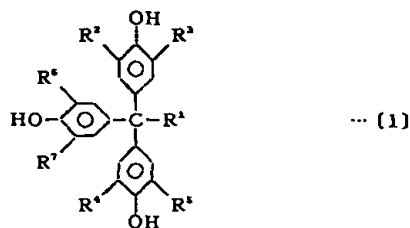
本発明の目的は、エポキシ樹脂が本来有している特性に加え、優れた耐湿性を有するエポキシ樹脂組成物、その部分硬化物、硬化物およびこれら

からなる接着剤、ならびにこの接着剤を塗布した接合部材を提供することである。

#### (課題を解決するための手段)

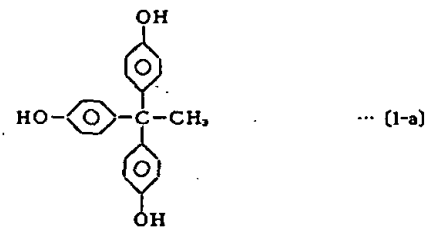
本発明は次のエポキシ樹脂組成物、その部分硬化物、硬化物およびこれらからなる接着剤、ならびにこの接着剤を塗布した接合部材である。

(1) 反応性のエポキシ基を有する樹脂主剤、および下記一般式(1)



(ただし、 $\text{R}^1$ は水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^3$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、含フッ素アルキル基またはニトロ基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。)で表わされるフェノール誘導体からなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(2) フェノール誘導体が、下記一般式(1-a)



で表わされるものである上記(1)記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) フェノール誘導体の配合量が、樹脂主剤のエポキシ基に対して0.7~1.5当量である上記(1)または(2)記載のエポキシ樹脂組成物。

(4) 上記(1)ないし(3)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物において、硬化反応が一部進行したエポキシ樹脂部分硬化物。

(5) 上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物または部分硬化物が硬化したエポキシ樹脂硬化物。

(6) 上記(1)ないし(5)のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物、部分硬化物または硬化物からな

る接着剤。

(7) 上記(6)記載の接着剤を塗布した接合部材。

本発明で使用する樹脂主剤としては、分子中に反応性のエポキシ基(オキシラン環)を有する有機エポキシド物質を使用することができる。

このような樹脂主剤としては、公知の種々のエポキシ樹脂が使用でき、例えばエピクロロヒドリン等のエピハロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンなどとフェノール性またはアルコール性水酸基を有する化合物とを反応させて得られるポリグリシジルエーテル；エピハロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンなどと多価カルボン酸とを反応させて得られるポリグリシジルエステル；ノボラックにエピハロヒドリンを作用させたノボラック・エポキシ樹脂；エチレン型不飽和エポキシ基含有単量体を重合または共重合して得られるポリオレフィン型エポキシ樹脂；脂環型のエポキシ樹脂；ポリ(N-グリシジル)化合物；ポリ(S-グリシジル)化合物；エポキシ基がヘテロ原子に結合しているエポキシ樹脂などがあげられ

る。

前記ポリグリシジルエーテルとしては、例えばエピハロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンなどと、レゾルシノール、ヒドロキノ、カテコール等の単核フェノール；ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビスフェノールF、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の多核フェノールなどのフェノール性水酸基を有する化合物とを反応させて得られるポリグリシジルエーテルなどがあげられる。またエピハロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンなどと、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、高級ポリオキシエチレングリコール、プロパン-1,2-ジオール、ポリオキシプロピレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、ブタン-1,4-ジオール、ポリオキシブチレングリ

コール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリ(エピクロロヒドリン)等の非環状アルコール；レゾルシトール、キニトール(quinitol)、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキセン-3等の脂環式アルコール；N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン、4,4'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタン等の芳香核を有するアルコールなどのアルコール性水酸基を有する化合物とを反応させて得られるポリグリシジルエーテルなどがあげられる。

前記ポリグリシジルエステルとしては、例えばエピハロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンなどと、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリック(pimelic)酸、スベリック(suberic)酸、アゼライン酸、セバシン酸、二重化または三重合リノール酸等の脂肪族ポリカルボン

酸；テトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸等の脂環式ポリカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ポリカルボン酸などの多価カルボン酸とを反応させて得られるポリグリシジルエステルなどがあげられる。

前記ノボラックとしては、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール、フルラルアルデヒド等のアルデヒドと、フェノール、4-クロロフェノール、2-メチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール等のフェノール類とから得られるノボラックなどがあげられる。

前記脂環型のエポキシ樹脂としては、例えばアリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジベート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレートおよびビニルシクロヘキセンジオキシドなどがあげられる。

前記ポリ(N-グリシジル)化合物としては、例えばエピクロロヒドリンと、アニリン、n-ブチルア

ミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(4-メチルアミノフェニル)メタン等の少なくとも2以上のアミノ水素原子を含むアミン；トリグリシジルイソシアヌレート、エチレン尿素、1,3-プロピレン尿素等の環状尿素；5,5-ジメチルヒダントイン等のヒダントイン(hydantoins)のN,N'-ジグリシジル誘導体との反応生成物、などとのジヒドロクロリネーションによって得られるものなどがあげられる。

前記ポリ(S-グリシジル)化合物としては、例えばエタン-1,2-ジチオールおよびビス(4-メルカプトエチルフェニル)エーテル等のジチオールのジ-S-グリシジル誘導体などがあげられる。

前記エポキシ基がヘテロ原子に結合しているエポキシ樹脂としては、例えばp-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体あるいはサリチル酸またはフェノールフタレインのグリシジルエーテル-グリシジルエステルなどがあげられる。

以上のようなエポキシ樹脂の中では、ノボラック・エポキシ樹脂、特にオルソクレゾールノボラ

ック・エポキシ樹脂が好ましく使用できる。また樹脂主剤としては、市販のエポキシ樹脂を使用することもできる。樹脂主剤は1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

本発明において使用される前記一般式(1)で表わされるフェノール誘導体は硬化剤として用いられるものである。一般式(1)において、 $R^1$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群から選ばれる基である。

$R^1$ で示されるアルキル基としては、通常炭素数が1~6、好ましくは1~3のものをあげることができる。アルキル基は直鎖状のものでも分岐状のものでもよい。このようなアルキル基として具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、sec-アミル基等の二級アルキル基；tert-ブチル基、tert-アミル基等の三級アルキル基などをあげることができる。

$R^1$ で示されるアリール基としては、少なくとも1つの芳香族環を有する一価のアリール基をあげ

ることができる。この芳香族環は置換基を有していてもよい。このようなアリール基の具体的なものとしては、例えばフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基などをあげることができる。

前記一般式(1)の $R^2 \sim R^7$ は水素原子もしくはハロゲン原子、またはアルキル基、含フッ素アルキル基およびニトロ基からなる群から選ばれる基であり、同一でも異なってもよい。

$R^2 \sim R^7$ で示されるハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などをあげることができる。

$R^2 \sim R^7$ で示されるアルキル基としては、通常炭素数が1~6、好ましくは1~3のものをあげることができる。アルキル基は直鎖状のものでも分岐状のものでもよい。このようなアルキル基として具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、sec-ブチル基、sec-アミル基等の二級アルキル基；tert-ブチル基、tert-アミル基等の三級アルキル基などをあげることができる。

$R^2 \sim R^7$ で示される含フッ素アルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部またはすべてがフッ素原子で置換したものなどをあげることができる。

前記一般式(1)で表わされるフェノール誘導体の中では、 $R^1$ がメチル基で、 $R^2 \sim R^7$ がすべて水素原子である化合物、すなわち前記一般式(1-a)で表わされる化合物が最も好ましく使用される。

前記一般式(1)で表わされるフェノール誘導体は市販されており、その市販品を使用することもできる。

このようなフェノール誘導体は1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記樹脂主剤および前記フェノール誘導体を必須成分とする樹脂組成物である。本発明のエポキシ樹脂組成物中の前記一般式(1)で表わされるフェノール誘導体の割合は、樹脂主剤中のエポキシ基に対して0.7~1.5当量、好ましくは0.8~1.2当量が望ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記必須成分

のほかに、その他の成分として、従来のエポキシ樹脂（組成）に使用されている硬化剤、触媒、溶剤、添加剤などを本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

その他の成分として使用することができる硬化剤としては、例えば未変性脂肪族ポリアミン、変性脂肪族ポリアミン、未変性芳香族ポリアミン、変性芳香族ポリアミン、未変性脂環式ポリアミン、変性脂環式ポリアミン、未変性ポリアミノアミド、変性ポリアミノアミド、配合されたアミン硬化剤、第三級アミン、アミン誘導体とホルムアルデヒド（ユリアホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド等）の縮合ポリマー、未変性脂肪族酸および酸無水物、未変性脂環式酸および酸無水物、未変性芳香族酸および酸無水物、変性酸および酸無水物、ハロゲン化酸無水物および酸、ジシアングリアミドおよび誘導体、ハロゲン化ホウ素錯化合物、有機金属錯化合物、ポリチオール、フェノールホルムアルデヒドの縮合ポリマー、フェノール類および誘導体、水酸基を含むその他の化合物、イソ

シアネート、ブロックイソシアネート、ケチミン、酸ジヒドラジドならびにイミダゾールおよび誘導体などをあげることができる。

このような硬化剤の具体的なものとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン等の未変性脂肪族ポリアミンおよびこれらの変性物である変性脂肪族ポリアミン； $\omega$ -キシレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、 $\omega$ -フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン等の未変性芳香族ポリアミンおよびこれらの変性物である変性芳香族ポリアミン；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキシスピロ(5,5)ウンデカンアダクト、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン等の未変性脂環式ポリアミンおよびこれらの変性物である変性脂環式ポリアミン；無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メ

チルトetraヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、ドデシルコハク酸無水物、クロレンド酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメート）、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物、ポリアゼライン酸無水物等の酸無水物；ポリメルカプタン、ポリサルファイド等のポリメルカプタン；レゾール型のフェノール樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類；ヒドロキノン、ピロガロール、プロログルシン等のヒドロキシベンゼン誘導体；1,1,3-トリス(2-メチル-4-グリシドキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1-[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-グリシドキシフェニル)エチル]-4-[ $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -ビス(4'-グリシドキシフェニル)エチル]ベンゼン等のグリシドキシフェニル基を有する化合物；フェノールノボラック樹脂、フェニルノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、オクチルフェニルノボラック樹脂等のノボラック

樹脂などがあげられる。

これらの硬化剤は1種単独で、または2種以上を組合せて使用することができる。

その他の成分として使用することができる触媒としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モノエチルアミン錯体などの公知のエポキシ樹脂硬化触媒をあげることができる。

これらの触媒は1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

その他の成分として使用することができる溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテ

ルアセート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコールなどをあげることができる。

これらの溶剤は1種単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

その他の成分として使用することができる添加剤としては、例えばシリカ、アルミナ、タルク、クレー、酸化亜鉛、酸化チタン、ガラス繊維等の無機質充填剤；酸化アンチモン、ハロゲン化物、リン化物等の難燃化剤；離型剤、顔料、シランカップリング剤等の充填剤；表面処理剤などをあげることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、前記樹脂主剤、フェノール誘導体、および必要により配合されるその他の成分を混合することにより製造することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、そのまま硬化反応を進行させて部分硬化物または硬化物が得られる。この場合、樹脂主剤とフェノール誘導体と

を混合するだけで硬化反応の一部は進行する。特に溶剤に溶解した場合、乾燥工程として加熱により脱溶剤を行うと硬化反応が進行して部分硬化物が生成する。

本発明のエポキシ樹脂組成物または部分硬化物は、長時間かければ常温、常圧でも硬化するが、加熱下で硬化させるのが好ましい。硬化条件は樹脂主剤、硬化剤およびその他の添加剤の種類、配合割合等により異なるが、一般的には温度が80～220℃、好ましくは100～200℃、圧力が常圧～6 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1～4 kg/cm<sup>2</sup>が適当である。

本発明のエポキシ樹脂組成物およびその部分硬化物から得られる硬化物は、エポキシ樹脂が本来有している特性に加え、さらに耐湿性にも優れており、特に吸水速度および拡散係数が小さいため、従来のエポキシ樹脂が使用されている分野はもちろん、電気電子部品もしくは航空宇宙部品用の接着剤、塗料または成形材料などとして利用することができ、特に気密シール用の接着剤として優れている。

成形材料として用いる場合、樹脂組成物を加熱ロール等により溶融混練し、混練物を冷却粉砕した粉砕物を熱プレス成形等により成形する方法、あるいは溶剤に溶解して注型成形等により成形する方法、その他の方法により成形することができる。

接着剤、塗料として使用する場合、通常溶剤に溶解して接着剤または塗料とされるが、この場合一液型でも二液型でもよい。また接着剤の場合は、接合部材に塗料を塗布した状態で製品とすることができる。この場合は、加熱乾燥により部分硬化物とした塗料を形成するのが好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物は、耐湿性に優れ、特に吸水速度および拡散係数が小さいので、気密シール用接着剤、特に半導体装置等の電子部品用の気密シール用接着剤として優れている。気密シールが要求される半導体装置としては、CCD (Charge Coupled Device)、MOS (Metal Oxide Semiconductor)、CPD (Charge Priming Device)等の固体撮像素子、および

EPROM(Erasable and Programmable/Read Only Memory)等の光による書込、消去可能なメモリーなど、光学特性を有する半導体素子を用いた半導体装置があげられる。

第1図は一般的な半導体装置を示す断面図である。第1図において、半導体装置1は、箱型のケーシング2内に形成されたダイパッド3に、半導体素子(ICチップ)4が固着され、ボンディングワイヤ5によりリード6に接続されており、ケーシング2の開口部はリッド(蓋)7が気密シール用接着剤8により接着(封着)され、気密シールされてパッケージ9が形成されている。

第2図および第3図において、接合部材10は、リッド7の裏面の周辺部の全域にわたって接着剤8層が形成されている。

第1図の半導体装置1では、一般にゴミ等が入らないように気密シール性が要求されるが、特に前記の光学特性を有する半導体装置1では、リッド7はガラス等の透明な材料からなり、光透過性が要求されるので、水分が結露して光透過率を低



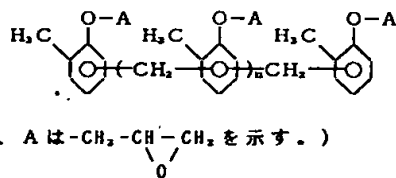
下させるのを防止するために、接着剤8には気密シール性、特に耐湿性が要求される。

本発明のエポキシ樹脂組成物、その部分硬化物または硬化物を含む接着剤は、このような半導体装置の気密シール性接着剤として適している。ここで接着の対象となるケーシング2およびリッド7の材質は制限されず、金属、セラミックス、ガラス、プラスチックなど、任意のものに適用できる。

第1図の半導体装置1において、接着剤8による接着は、半導体装置1のパッケージングに照して、ケーシング2またはリッド7に塗布して硬化させることにより接着を行い、パッケージ9を形成することができるが、第2図および第3図に示すように、予めリッド7に接着剤8を塗布し、乾燥して接合部材10としておき、この接合部材10をケーシング2に取付けて、加熱、加圧により硬化させて接着を行い、パッケージ9を形成することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物、その部分硬化物、

構造式：



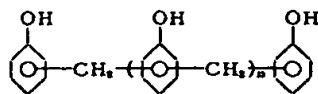
硬化剤：

a) 前記一般式(1)の $R^1$ が水素原子、 $R^2 \sim R^7$ がいずれも水素原子のフェノール誘導体（以下、フェノール誘導体aという）。

b) 前記一般式(1)の $R^1$ がメチル基、 $R^2 \sim R^7$ がいずれも水素原子のフェノール誘導体（以下、フェノール誘導体bという）。

c) 日本化薬(株)製のフェノールノボラック（水酸基当量=100~110、商品名；PN-100）、以下硬化剤cという。

構造式：



または硬化物は、このような気密シール用の接着剤として優れているが、この用途に限定されず、その特性を活かして種々の用途に利用することができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、硬化剤として前記一般式(1)で表わされるフェノール誘導体を使用するようにしたので、エポキシ樹脂が本来有している特性に加えて、耐湿性に優れ、吸水速度および拡散係数が小さいエポキシ樹脂組成物、その部分硬化物、硬化物およびこれらからなる接着剤、ならびにこの接着剤を塗布した接合部材を得ることができる。

〔実施例〕

次に本発明の実施例について説明する。なお各例中で使用した樹脂主剤および硬化剤は次の通りである。

樹脂主剤：

a) 日本化薬(株)製のオルソクレゾールノボラックエポキシ(エポキシ当量=205~230、商品名；E0CN104S)、以下樹脂主剤aという。

実施例1

樹脂主剤a 100重量部、フェノール誘導体a 45重量部および触媒としての2-エチル-4-メチルイミダゾール1重量部を、加熱ロールを用いて、110℃で熔融混練し、次に混練物を冷却粉砕した。

得られた粉砕物を熱プレス成形(150℃×4時間)により10mm×10mm×1.5mmのシート状硬化物にした。このシート状硬化物について下記方法により煮沸吸水試験を行った。結果を表1に示す。なお混練物を冷却粉砕して得た粉砕物は、未硬化状態であった。

煮沸吸水試験

沸騰蒸留水中にシート状硬化物を浸漬し、吸水による重量変化を数時間から数十時間おきに重量変化がなくなる（飽和吸水状態）まで測定した。時間の平方根値( $\sqrt{t}$ )に対する初期吸水量( $m$ )の割合から吸水速度( $m/\sqrt{t}$ )を、また初期吸水速度と飽和吸水量( $m_s$ )とから拡散係数 $D$  ( $= \pi \{ (m/\sqrt{t}) \cdot 2 \cdot (1/4 m_s) \}^2$ 、 $2$ ：シート状硬化物厚み1.5mm)をそれぞれ求めた。

## 実施例 2

実施例 1 において、フェノール誘導体 a 45 重量部の代わりにフェノール誘導体 b 47 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にしてシート状硬化物を製造し、同様にして煮沸吸水試験を行った。結果を表 1 に示す。

## 比較例 1

実施例 1 において、フェノール誘導体 a 45 重量部の代わりに硬化剤 c 48 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にしてシート状硬化物を製造し、同様にして煮沸吸水試験を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
組 成	樹脂主剤 a (重量部)	100	100	100
	フェノール誘導体 a (重量部)	45	0	0
	フェノール誘導体 b (重量部)	0	47	0
	硬化剤 c (重量部)	0	0	48
	2-エチル-4- メチルイミダゾール(重量部)	1	1	1
結	吸水速度( $10^{-2} \text{mg} \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}}$ )	3.6	3.2	5.6
果	拡散係数( $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ )	7.5	7.2	8.0

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は半導体装置の断面図、第 2 図は接合部材の下面図、第 3 図はその A-A 断面図である。

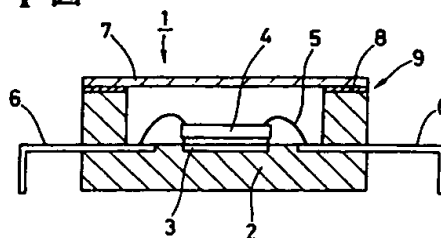
各図中、同一符号は同一または相当部分を示し、1 は半導体装置、2 はケーシング、3 はダイパッド、4 は半導体素子、5 はボンディングワイヤ、6 はリード、7 はリッド、8 は接着剤、9 はパッ

ケージ、10 は接合部材である。

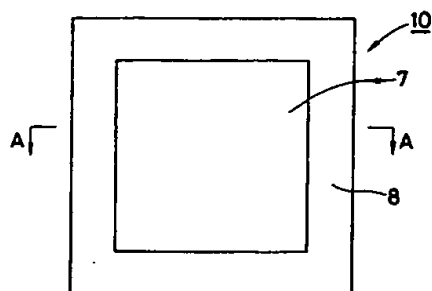
代理人 弁理士 柳 原 成

第 1 図

- 1 : 半導体装置  
 2 : ケーシング  
 3 : ダイパッド  
 4 : 半導体素子  
 5 : ボンディングワイヤ  
 6 : リード  
 7 : リッド  
 8 : 接着剤  
 9 : パッケージ  
 10 : 接合部材



第 2 図



第 3 図

